

10/516,970

BEST AVAILABLE COPY

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報(A)

昭60-184076

⑮ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑰ 公開 昭和60年(1985)9月19日

C 07 D 403/14
251/18
/(C 07 D 403/14
233:00
251:00)

7431-4C
6664-4C

審査請求 未請求 発明の数 4 (全5頁)

⑱ 発明の名称 新規イミダゾリウム化合物、該化合物の合成方法および該化合物から2-ビニル-4,6-ジアミノ-S-トリアジンを合成する方法

⑲ 特 願 昭59-39458

⑳ 出 願 昭59(1984)2月29日

㉑ 発 明 者 澤 夏 雄 香川県仲多度郡多度津町若葉町5丁目27番地
㉒ 発 明 者 増 田 武 丸亀市北平山町2丁目8番15号
㉓ 出 願 人 四国化成工業株式会社 丸亀市港町147番地の1

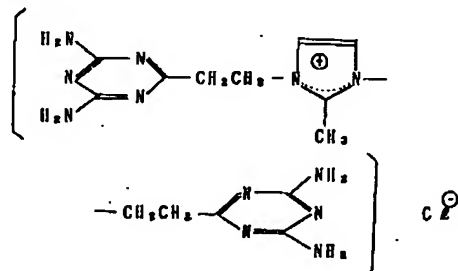
明 細 書

1. 発明の名称

新規イミダゾリウム化合物、該化合物の合成方法および該化合物から2-ビニル-4,6-ジアミノ-S-トリアジンを合成する方法

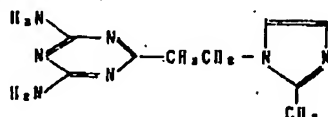
2. 特許請求の範囲

(1) 構造式



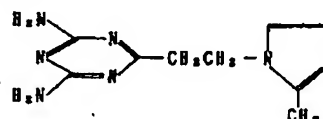
で示される1,3-ジ-(β-(4,6-ジアミノ-S-トリアジニル-(2)-エチル)-2-メチルイミダゾリウムクロライド。

(2) 構造式



で示される2-(β-(2-メチルイミダゾリル-(2)-エチル)-4,6-ジアミノ-S-トリアジンと塩化ベンジルを反応させることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の化合物の合成方法。

(3) 構造式



で示される2-(β-(2-メチルイミダゾリル-(2)-エチル)-4,6-ジアミノ-S-トリアジンと塩化アリルを酸中で反応させることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の化合物の合成方法。

(4) 特許請求の範囲第1項記載の化合物をアルカリと反応させることを特徴とする2-ビニル-4,6-ジアミノ-S-トリアジンを合成する方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は新規イミダゾリウム化合物、該化合物の合成方法および該化合物から2-ビニル-4,6-ジアミノ-S-トリアジンを合成する方法に関するも

K. Abe, H. Hoama, T. Kakurai: Polym. Prepn., 20, 661(1979)]

V.T.の合成については、既に以下に述べる幾らかの方法が知られている。即ち、ピグアニドとアクリル酸クロライドを反応させる方法 (C.G. Overberger等: J.A.C.S., 80, 988(1958))、ジシアンジアミドとβ-ジメチルアミノ-プロピオニトリルを反応させる方法 (Boechst社: Fr.1,563,255(1967))、1,2-ジ(4,6-ジアミノ-s-トリアジニル-(2))-シクロブタンを減圧下で320℃に加熱する方法 (旭化成: 特公昭46-35068)、2-β-メトキシエチル-4,6-ジアミノ-s-トリアジンを窒素気流中で350℃に加熱する方法 (Suddeutsche Kalkstickstoff Werke A.G.: Ger. Offen. 2,135,881(1973)) 等である。

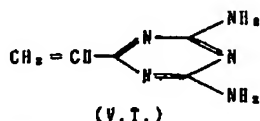
次にV.T.の性質について述べる。

m.p. 239~241℃ (M)。熱水に可溶。熱メタノール、熱エタノール、熱アセトンに難溶。殆んど中性。熱水に溶かしアゾビスイソブチロニトリルを加えると熱水に不溶性の重合体を与える。TLC

のである。

本発明の方法によってえられる新規イミダゾリウム化合物 (以下Q塩と略称する) は2-ビニル-4,6-ジアミノ-s-トリアジン (以下このものをV.T.と略称する) 合成の際の前駆物質として有用である。

V.T.の構造式は次示の通りである。



本発明の内容の詳しい説明に入る前に、まずV.T.の有用性とその合成法及びその性質について言及しておく必要があると考える。

V.T.はモノマーとして有用であり、高分子鎖にジアミノ-s-トリアジンを導入すると該高分子の軟化点及びガラス転移点は未導入高分子よりも大幅に上昇した比重も増大し、溶解性も顕著に変化することが知られている。(例えば堀尾、加倉井: 高分子論文集、32,308(1975); T. Seo,

(アルミナ及びシリカ、EtOH) : Rf=0.0

IR (KBr) : 3340、3170、1680 (第4吸収)、1655 (第2吸収)、1550 (第1吸収)、1460 (第5吸収)、1425 (第3吸収)、1370、1265、1130、985、960、835 (第6吸収)

NMR (d₆-DMSO) : δ 6.76 (多重線、4H) ; 6.35 ~ 6.45 (3重線、2H) ; 5.59 ~ 5.72 (4重線、1H)

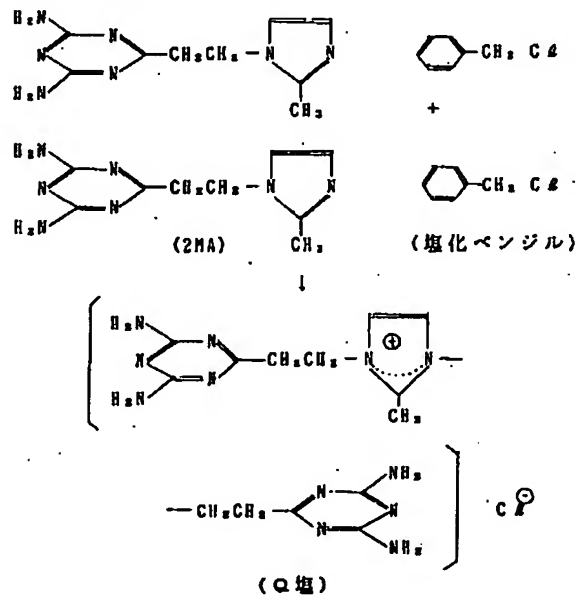
元素分析値 : C% 44.28、H% 5.07、N% 50.02

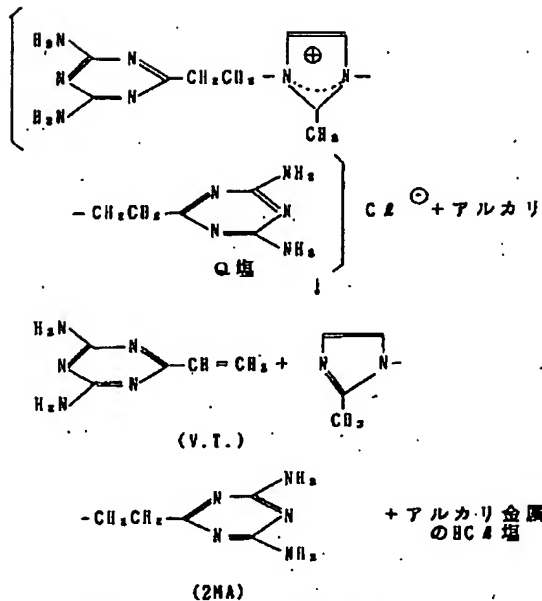
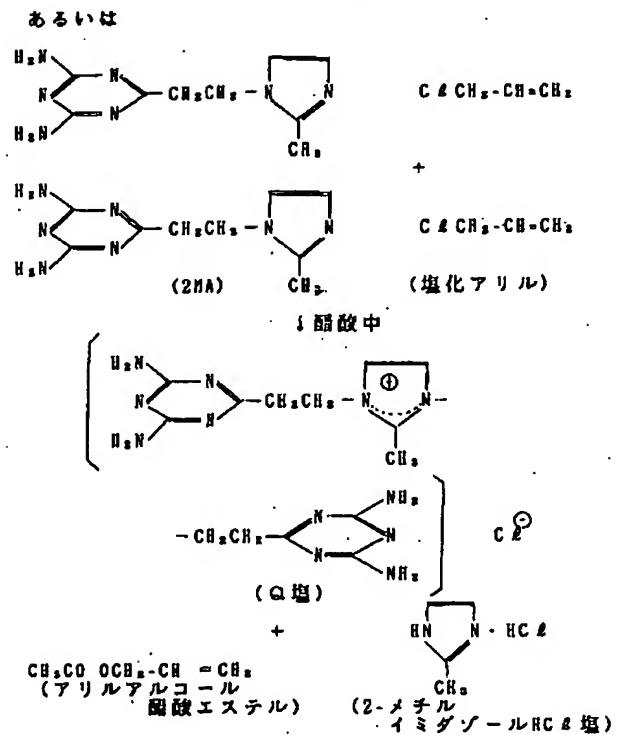
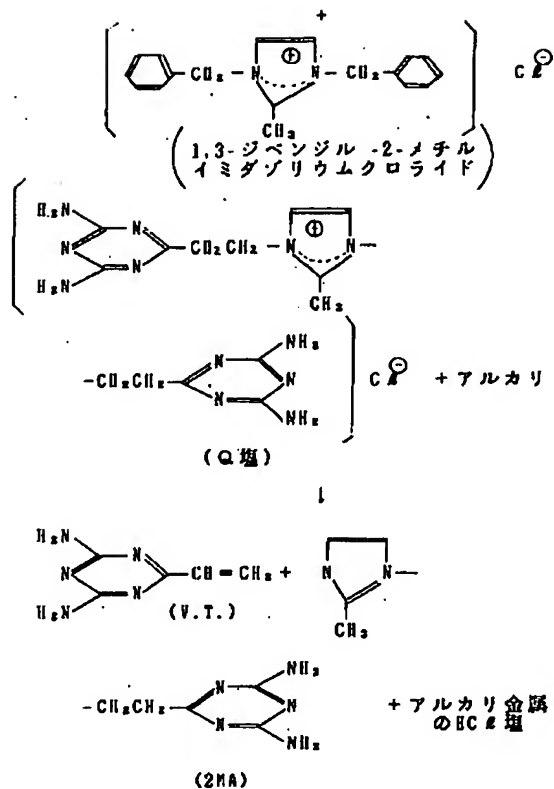
前記のV.T.合成の各方法は、出発原料が高価であったり、反応操作が複雑であったり、また収率が低いなどの理由で、いずれも工業的規模の実施に適さない。

本発明者等は上記問題解決のため鋭意研究の結果、2-(β-(2-メチルイミダゾリル-(1))-エチル)-4,6-ジアミノ-s-トリアジン (以下2MAと略称する) と塩化ベンジルあるいは塩化アリルを反応させることにより、該新規イミダゾリウム化合物 (Q塩) が高収率でえられること、並びに

該Q塩をアルカリと反応させることによりV.T.が同じく高収率でえられることを見出した。

これらのことを反応式によって説明すれば次の通りである。





上記反応式中的の出発物質 2MAはアクリロニトリル、2-メチルイミダゾールおよびジシアンジアミドの3者から特公昭47-36391号公報記載の方法によって好収率でえられる化合物である。

2MAからQ塩が生成する反応の収率は良好であ

り、且つQ塩からV.T.が生成する反応の収率も良好で、しかも各反応の操作は簡単であるので、本発明の方法は工業的規模の実施に適すると云うことが出来る。

次に本反応の実施の態様について述べる。

2MA、塩化ベンジル、重合防止剤として適当量の硫化ソーダ ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{aq}$) および適当量の溶剤アルコールの4倍よりなる原系を約2時間攪拌下で加熱還流したのち、かくしてえられた生成系を冷却し粗目的物 (Q塩) を濾取する。

2MAと塩化ベンジルのモル比は1:1乃至1:2.0であるが、モル比1:1.5が最も好ましい。溶剤アルコールの量は2MAに対し同重量以上が好ましい。アルコールとしてはメタノール、エタノールおよびイソプロパノール等が適当である。

硫化ソーダ以外の各種の市販重合防止剤 (例えばハイドロキノン等) も使用出来るが、硫化ソーダの使用が中でも最も経済的である。

粗目的物の精製は常法に従って再結晶法で行なわれる。再結晶剤として、水またはアルコールが

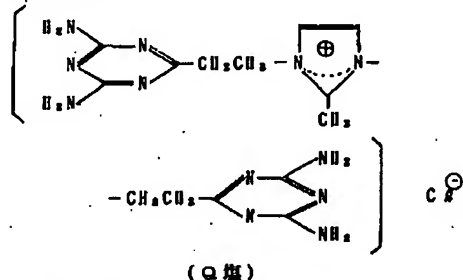
使用される。

次に本反応の他の実施態様について述べる。

2MA、塩化アリル、重合防止剤として過当量の硫化ソーダ ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{aq}$) および過当量の酢酸の4者よりなる原系を攪拌下、75~93℃で約4時間加熱したのち、かくしてえられた生成系を冷却し粗目的物(Q塩)を濾取する。

2MAと塩化アリルのモル比は1:1乃至1:2.0であるが、モル比1:1.5が最も好ましい。酢酸の量は2MAに対し同重量以上が好ましい。

かくしてえられる目的物の構造式と性質は次示の通りである。

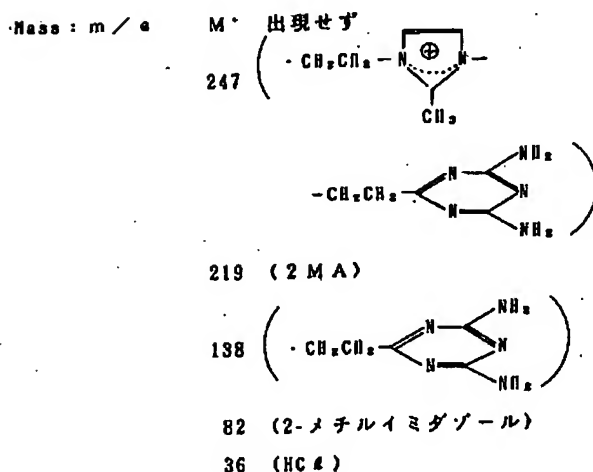


中性の無色結晶。m.p. 233~234℃(M) DMSOまた

は醋酸に易溶。水に可溶。メタノールまたはエタノールに難溶。

IR (KBr) : 3350 (第3吸収)、3140 (第3吸収)
1650 (第1吸収)、1525 (第2吸収)
1450 (第3吸収)、1420 (第2吸収)
1400 (第4吸収)、1330 (第6吸収)
1230 (第9吸収)、1205 (第9吸収)
1165 (第7吸収)、808 (第5吸収)
780 (第8吸収)

NMR (d_6 -DMSO) : δ 7.73, s, 2H (イミダゾールの4、5位プロトン) ; 6.74, br, s, 8H (-NH₂) ; 4.40, m, 4H (イミダゾールに隣接するメチレン) ; 2.88, m, 4H (トリアジンに隣接するメチレン) ; 2.64, s, 3H (メチル基)



元素分析

CX 42.29 (42.80)、HX 5.86 (5.39)、
NX 41.97 (42.78)、C#X 8.90 (9.03)

但しカッコ内は理論値である。

Q塩からV.T.を合成する反応は非常に容易である。Q塩の塩素イオンを中和にするに足る量以上のアルカリと水溶剤中で少時加熱すれば難溶性のV.T.が溶液から析出するので、それを濾取、つい

で再結晶すれば精製目的物がえられる。アルカリとして、水酸化アルカリ、炭酸アルカリ、重炭酸アルカリ等が最も適している。

次に、本発明の実施の態様を実施例により説明する。

実施例1.

2MA 0.1モル (21.9 g)、塩化ベンジル 0.2モル (25.32 g)、硫化ソーダ ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{aq}$) 0.002モル (0.48 g) 及びエタノール24 gの4者からなる原系を約2時間攪拌下で加熱還流したのち、かくしてえられた生成系を冷却し粗目的物(Q塩)を0.048モル (18.84 g、対2MA収率96モル%) 濾取した。

このもののm.p.は222~225℃である。

該粗目的物をメタノール再結したのち、さらに水でもう一回再結し同定試料0.041モル (16.1 g、対2MA収率82モル%)をえた。

他方、粗目的物濾取の際の濾液に炭酸カリ水溶液を全体のpHが12になる迄加え、析出結晶を濾取したのちメタノール再結に付し、m.p. 209~210

テの結晶を0.04モル(11.98 g、対 2NA収率80モル%)えた。該結晶の赤外スペクトルは標品の1,3-ジベンジル-2-メチルイミダゾリウムクロライドと一致した。

实施例 2.

2NA 0.1モル (21.9 g)、硫化ソーダ (Na_2S 9aq) 0.01モル (2.4 g) および醋酸 30ml の3者からなる系を攪拌下 100℃ に加熱して完溶させ、ついで塩化アリル 0.2モル (15.3 g) を該系中に30分間かけて滴下し、そのあと更に4時間 75~93℃ の内温を維持した。かくしてえられた生成系を冷却し、析出した粗目的物 (Q塩) を 0.037モル (14.5 g、対 2NA 収率 74モル%) えた。このものの m.p. は 213~218℃ である。上記粗目的物を熱水にとかし、少量の不溶物を熱時遠別し、濾液から放冷で析出する結晶を濾取し、同定試料 0.03モル (12.3 g、対 2NA 収率 62モル%) をえた。他方、粗目的物濾取の際の濾液を常圧蒸留に付し、未反応塩化アリル 3 g とアリルアルコール醋酸エステル 13 g をえた。更に蒸留残液を炭酸カリウムで塩基

性となし減圧蒸留 (20mmHg) で2-メチルイミダゾール約2gを回収した。

实施例 3

Q塩 0.1モル(39.25 g)、水100mlおよび炭酸カリウム 0.2モル(27.6 g)の3者からなる原系を少時加熱運流してえられた生成系を冷却し、析出結晶を濾取、ついで該結晶を熱メタノール洗滌したのち、該結晶を1回水で再結し、V.T. 0.084モル(11.51 g、対Q塩收率84%)をえた。

先の熱メタノール洗滌液を乾固し、残留物を水で再結し、2NA 0.078モル (17.1g、対Q塩収率78モル%)をえた。

特許出願人

四国化成工業株式会社



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **60-184076**

(43)Date of publication of application : **19.09.1985**

(51)Int.Cl.

C07D403/14
C07D251/18
// (C07D403/14
C07D233:00
C07D251:00)

(21)Application number : **59-039458**

(71)Applicant : **SHIKOKU CHEM CORP**

(22)Date of filing : **29.02.1984**

(72)Inventor : **SAWA NATSUO**

MASUDA TAKESHI

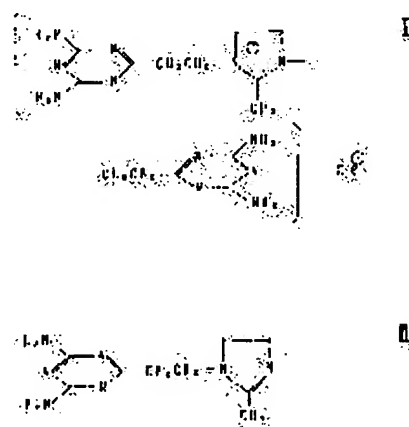
(54) NOVEL IMIDAZOLIUM COMPOUND, ITS SYNTHESIS, AND SYNTHESIS OF 2-VINYL-4,6-DIAMINO-S-TRIAZINE THEREFROM

(57)Abstract:

NEW MATERIAL: 1,3-Di{β-[4',6'-diamino-S-triazinyl-(2')]-ethyl}-2-methylimidazolium chloride shown by the formula I.

USE: Useful as a precursor for synthesizing 2-vinyl-4,6-diamino-S-triazine useful as a comonomer. When this 2-vinyl-4,6-diamino-S-triazine is introduced to a side chain of high polymer, the high polymer has extremely raised softening point, glass transition point, and high specific gravity, and solubility is also extremely changed.

PREPARATION: 2-{ β-[2'-Methylimidazolyl-(1')]-ethyl }-4,6-diamino-S-triazine is reacted with benzyl chloride or allyl chloride, to give a compound shown by the formula I.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

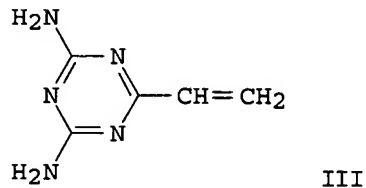
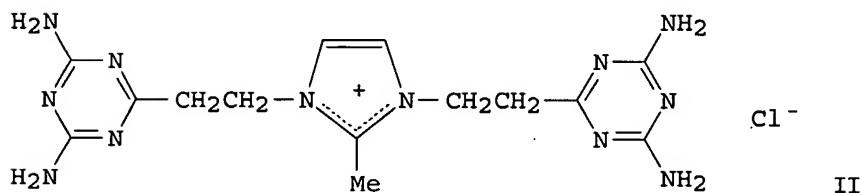
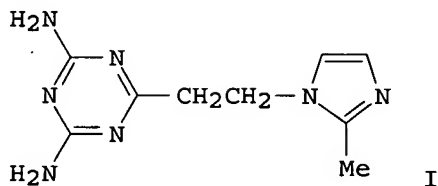
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

L8 ANSWER 14 OF 22 CAPLUS COPYRIGHT 2005 ACS on STN
 ACCESSION NUMBER: 1986:225762 CAPLUS
 DOCUMENT NUMBER: 104:225762
 TITLE: 1,3-Bis[β -(4,6-diamino-s-triazin-2-yl)ethyl]-2-methlimidazolium chloride and 2-vinyl-4,6-diamino-s-triazine
 INVENTOR(S): Sawa, Natsuo; Masuda, Takeshi
 PATENT ASSIGNEE(S): Shikoku Chemicals Corp., Japan
 SOURCE: Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DOCUMENT TYPE: Patent
 LANGUAGE: Japanese
 FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1
 PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
JP 60184076	A2	19850919	JP 1984-39458	19840229
JP 04069156	B4	19921105		
PRIORITY APPLN. INFO.:			JP 1984-39458	19840229
OTHER SOURCE(S):	CASREACT 104:225762			

GI

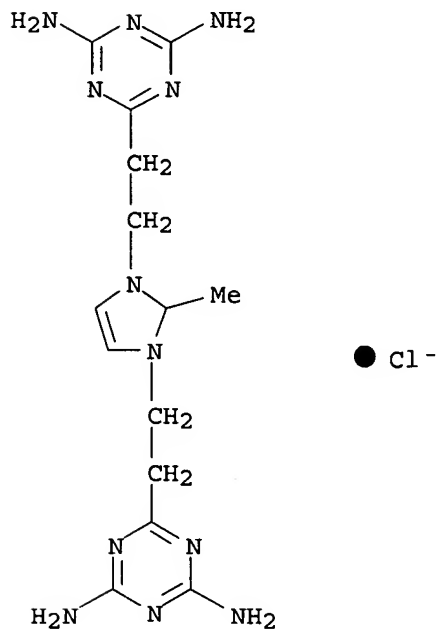


AB Refluxing the imidazole derivative I with PhCH₂Cl in EtOH containing Na₂S·9H₂O
 for .apprx.2 h gave the imidazolium chloride II, which was refluxed with K₂CO₃
 in H₂O to give the triazine III, useful as a monomer for copolymn. II was
 also prepared by treating I with CH₂:CHCH₂Cl in AcOH.
 IT 102570-31-0P

RL: RCT (Reactant); SPN (Synthetic preparation); PREP (Preparation); RACT
(Reactant or reagent)
(preparation and decomposition of, vinylldiaminotriazine from)

RN 102570-31-0 CAPLUS

CN 1H-Imidazolium, 1,3-bis[2-(4,6-diamino-1,3,5-triazin-2-yl)ethyl]-2-methyl-
, chloride (9CI) (CA INDEX NAME)



ONE OR MORE TAUTOMERIC DOUBLE BONDS NOT DISPLAYED IN THE STRUCTURE

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.